

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/106524 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 12/00,
12/30, 12/32, 12/42, C08L 61/26, 61/28, D01F 6/00

(72) Erfinder; und

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/06175

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÄTZSCH, Manfred
[DE/AT]; Langbauernweg 4, A-4073 Wilhering/Thalheim
(AT). BUCKA, Hartmut [DE/AT]; Nr. 125, A-4622
Eggendorf (AT). BURGER, Martin [DE/AT]; Franck-
strasse 26, A-4020 Linz (AT).(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juni 2003 (12.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(74) Anwalt: GROSS, Felix; c/o Patentanwälte, Maikowski &
Ninnemann, Postfach 15 09 20, 10671 Berlin (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A904/2002 14. Juni 2002 (14.06.2002) AT(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT/AT]; St.-Pe-
ter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COMPOSITIONS FOR PRODUCING AMINOPLAST PRODUCTS AND METHOD FOR PRODUCING PRODUCTS
FROM THESE COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNGEN ZUR HERSTELLUNG VON AMINOPLASTERZEUGNISSEN

(57) Abstract: Compositions for producing aminoplast products by means of melt processing consist of: A) 95 to 99.9 % by mass of solvent-free meltable polycondensates of melamine resins having molar masses ranging from 300 to 300000; A) 0.1 to 5 % by mass of weak acids serving as thermoinducible curing agents consisting of: acidifiers of the blocked sulfonic acid type; aliphatic C₄-C₁₈ carboxylic acids; aromatic C₇-C₁₈ carboxylic acids; alkali salts or ammonium salts of phosphoric acid; C₁-C₁₂ alkyl esters or C₂-C₈ hydroxyalkyl esters of C₇-C₁₄ aromatic carboxylic acids or of inorganic acids; salts of melamine or of guanamines having C₁-C₁₈ aliphatic carboxylic acids; anhydrides, half-esters or half-amides of C₄-C₂₀ dicarboxylic acids; half-esters or half-amines of copolymers consisting of ethylenically unsaturated C₄-C₂₀ dicarboxylic acid anhydrides and ethylenically unsaturated monomers of the C₂-C₂₀ olefin type and/or C₈-C₂₀ vinyl aromatic compounds; and/or salts of C₁-C₁₂ alkyl amines or alkanolamines having C₁-C₁₈ aliphatic, C₇-C₁₄ aromatic or alkylaromatic carboxylic acids and inorganic acids of the hydrochloric acid, sulfuric acid or phosphoric acid type, and; B) optionally up to 400 % by mass of fillers and or reinforcing fibers, up to 30 % by mass of additional reactive polymers of the ethylene copolymer, maleic anhydride copolymer, modified maleic anhydride copolymer, poly-(meth)acrylate, polyamide, polyester and/or polyurethane type, and up to 4 % by mass, each time with regard to the polycondensates of melamine resins, of stabilizers, UV absorbers and/or auxiliary agents. These inventive compositions can be processed by means of melt processing into products such as panels, coated supporting materials, profiled pieces, pipes, injection-molded articles, fibrous products and laminates.

(57) Zusammenfassung: Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen durch Schmelzverarbeitung bestehen aus A) 95 bis 99,9 Masse% lösungsmittelfreien schmelzbaren Polykondensaten von Melaminharzen mit Molmassen von 300 bis 300000, A) 0,1 bis 5 Masse% schwachen Säuren als thermoinduzierbare Härter, bestehend aus Säurebildnern vom Typ blockierte Sulfonsäure; aliphatischen C₄-C₁₈-Carbonsäuren; aromatischen C₇-C₁₈-Carbonsäuren; Alkalisalzen oder Ammoniumsalzen der Phosphorsäure; C₁-C₁₂-Alkylestern oder C₂-C₈-Hydroxyalkylestern von C₇-C₁₄-aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren; Salzen von Melamin oder Guanaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen Carbonsäuren; Anhydriden, Halbestern oder Halbamiden von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren; Halbestern oder Halbamiden von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten; und/oder Salzen von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen, C₇-C₁₄-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, und B) gegebenenfalls bis zu 400 Masse% Füllstoffen und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 30 Masse% weiteren reaktiven Polymeren vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly-(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 4 Masse%, jeweils bezogen auf die Polykondensate von Melaminharzen, Stabilisatoren, UV-Absorbern und/oder Hilfsstoffen. Die Zusammensetzungen können durch Schmelzverarbeitung zu Erzeugnissen wie Platten, beschichtete Trägermaterialien, Profilen, Rohren, Spritzgussartikeln, Fasererzeugnissen und Laminaten verarbeitet werden.

WO 03/106524 A1



RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen und Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen aus den Zusammensetzungen

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen sowie durch Schmelzeverarbeitung daraus hergestellte Erzeugnisse. Ferner sind Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen aus den Zusammensetzungen Gegenstand der Erfindung.

Halbzeuge und Formstoffe aus Aminoplasten wie Melamin-Formaldehyd-Harze oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (1987), Vol. A2, 130-131] sind bekannt. Von Nachteil bei der Herstellung von Erzeugnissen aus Melaminharzen ist die schwierige Verarbeitbarkeit nach üblichen thermoplastischen Verarbeitungsverfahren wie Extrusion, Spritzguss oder Blasformen.

Niedermolekulare Melaminharz-Vorkondensate besitzen eine zu geringe Schmelzviskosität für diese Verarbeitungsverfahren und können lediglich als hochgefüllte Formmassen bei langen Zykluszeiten unter Härtung der Erzeugnisse verarbeitet werden (Woebcken, W., Kunststoff-Handbuch Bd. 10 "Duroplaste", Carl Hanser Verl. München 1988, S. 266-274). Fasern, Schäume oder Beschichtungen aus Melaminharzen können auf Grund der niedrigen Schmelzviskosität der Melaminharzvorkondensate nur ausgehend von Lösungen der Melaminharzvorkondensate unter Aushärtung während der Formgebung hergestellt werden.

Übliche Härter für Aminoplaste sind starke Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und Ameisensäure sowie Ammoniumchlorid (EP 0 657 496 A2; EP 0 523 485 A1, EP 0 799 260). Von Nachteil bei diesen Härtern ist die zu geringe Härtungsgeschwindigkeit in Zusammensetzungen mit Melaminharzvorkondensaten mit Molmassen von 300 bis 5000 bei kurzen Verweilzeiten während der Schmelzeverarbeitung der Zusammensetzungen zu

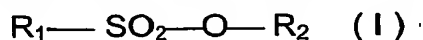
Halbzeugen und Formstoffen, was zu unbefriedigenden Werkstoffeigenschaften führt.

Aufgabe der Erfindung sind Zusammensetzungen aus Melaminharzvorkondensaten und Härtern, die für die Schmelzverarbeitung zu Aminoplastergezeugnissen geeignet sind.

Die Aufgabe wurde durch Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplastergezeugnissen durch Schmelzverarbeitung gelöst, wobei die Zusammensetzungen erfindungsgemäss aus

- A) 95 bis 99,9 Masse% lösungsmittelfreien schmelzbaren Polykondensaten von Melaminharzen mit Molmassen von 300 bis 300000,
- B) 0,1 bis 5 Masse% schwachen Säuren als thermoinduzierbare Härter, bestehend aus

B1) Säurebildnern vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel (I)



R_1 = unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Biphenyl

R_2 = 4-Nitrobenzyl, Pentafluorbenzyl oder $-N = C - \begin{array}{l} \nearrow CO-R_3 \\ \searrow N(R_4)(R_5) \end{array}$

Substituenten
wobei

R_3 = nichtsubstituiertes oder substituiertes Alkyl oder Aryl,

R_4 = H, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl, C_2 - C_9 -Alkanoyl oder Benzyl,

R_5 = H, C_1 - C_{12} -Alkyl oder Cyclohexyl,

oder R_3 und R_4 oder R_5 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der durch 1 oder 2 Benzoreste anelliert sein kann,

B2) C_4 - C_{18} -aliphatischen und/oder C_7 - C_{18} -aromatischen Carbonsäuren,

B3) Alkalisalzen oder Ammoniumsalzen der Phosphorsäure,

- B4) C₁-C₁₂-Alkylestern oder C₂-C₈-Hydroxyalkylestern von C₇-C₁₄-aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren,
- B5) Salzen von Melamin oder Guanaminen mit C₁-₁₈-aliphatischen Carbonsäuren,
- B6) Anhydriden, Halbestern oder Halbamiden von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren,
- B7) Halbestern oder Halbamiden von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten, und/oder
- B8) Salzen von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen, C₇-C₁₄-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure,
- und
- C) gegebenenfalls bis zu 400 Masse% Füllstoffen und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 30 Masse% weiteren reaktiven Polymeren vom Typ Ethylen-Copolymere, Malein-säureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly-(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 4 Masse%, jeweils bezogen auf die Polykondensate von Melaminharzen, Stabilisatoren, UV-Absorbern und/oder Hilfsstoffen,
- bestehen.

Beispiele für übliche Verfahren der Schmelzverarbeitung sind Extrusion, Spritzguss oder Blasformen.

Beispiele für Aminoplastergezeugnisse, die durch Schmelzverarbeitung hergestellt werden können, sind Platten, Rohre, Profile, Beschichtungen, Schaumstoffe, Fasern, Spritzgussteile und Hohlkörper.

Die Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen können in Form von zylindrischen, linsenförmigen, pastillenförmigen oder kugelförmigen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 bis 8 mm vorliegen.

Die Polykondensate von Melaminharzen mit Molmassen von 300 bis 300000 können Polykondensate sein, in denen die Triazinsequenzen durch Brückenglieder -NH-Alkylen-NH- verknüpft sind.

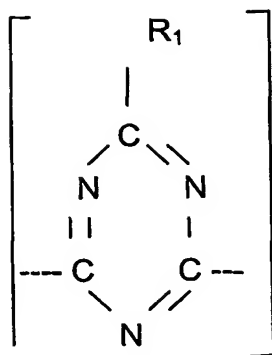
Als Melaminharze werden in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen Polykondensate aus Melamin bzw. Melaminderivaten und C₁-C₈-Aldehyden mit einem Molverhältnis Melamin bzw. Melaminderivat / C₁-C₈-Aldehyden 1 : 1,5 bis 1 : 5 sowie deren partielle Veretherungsprodukte bevorzugt, wobei die Melaminderivate durch Hydroxy-C₁-C₁₀-alkylgruppen, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)₁₋₅-gruppen und/oder durch Amino-C₁-C₁₂-alkylgruppen substituierte Melamine, Ammelin, Ammelid, Melem, Melon, Melam, Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetramethoxymethylbenzoguanamin, Caprinoguanamin, und/oder Butyroguanamin sein können, und die C₁-C₈-Aldehyde insbesondere Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Furfurol, Glyoxal und/oder Glutaraldehyd, besonders bevorzugt Formaldehyd, sind.

Die Melaminharze können ebenfalls 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin und Melaminderivaten, eingebaute Phenole und/oder Harnstoff enthalten. Als Phenolkomponenten sind dabei Phenol, C₁-C₉-Alkylphenole, Hydroxyphenole und/oder Bisphenole geeignet.

Bevorzugt sind die Vorkondensate von Melaminharzen mit Molmassen von 300 bis 300000 Mischungen aus schmelzbaren 4- bis 1000-Kern-Oligotriazinethern,

wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente

5



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5, -OH,$
Phthalimido-.

Succinimido-, $-NH-CO-C_5-C_{18}-Alkyl,$ $-NH-C_5-C_{18}-Alkylen-OH,$
 $-NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2, -NH-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2,$
 $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}-Alkylen-$
 $NH-,$
 $-NH-C_5-C_{18}-Alkylen-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

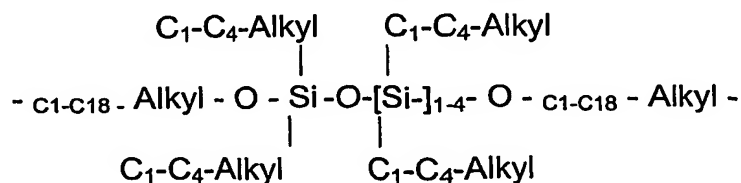
$R_2 = H, C_1-C_7 - Alkyl;$

$R_3 = C_1-C_{18} - Alkyl, H;$

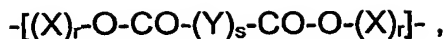
$R_4 = C_2-C_{18}-Alkylen, -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-Alkylen-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-Arylen-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[O-CH_2-CH_2-$
 $CH_2-CH_2]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$

wobei $n = 1$ bis 200;

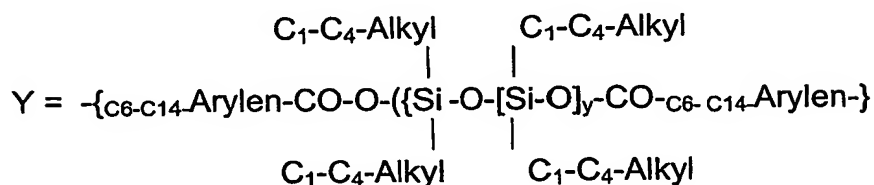
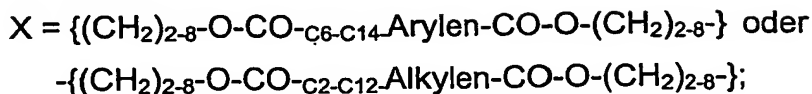
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



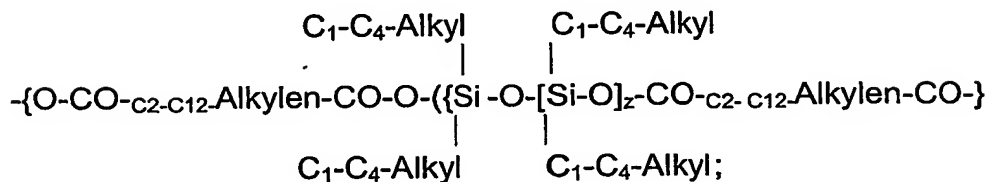
- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs



bei denen

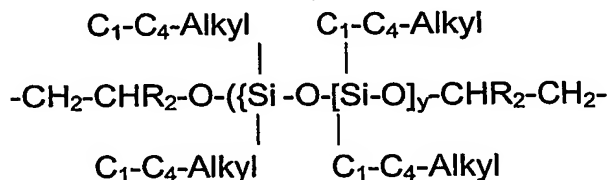


oder



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

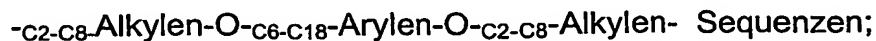
- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = H$; $C_1-C_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
2-Amino-4,6-di- C_2-C_4 -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

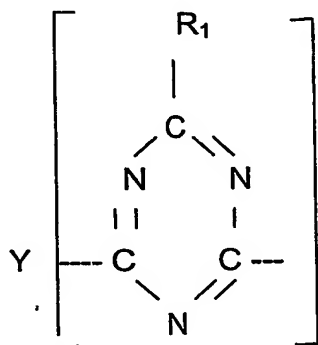
- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C_2-C_8 -Diolen
vom Typ



durch Brückenglieder $-NH-CHR_2-NH-$ oder $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-$ und
 $-NH-CHR_2-NH-$ sowie gegebenenfalls $-NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-$, $-NH-CHR_2-$

O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH- bzw. -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH- zu 4- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind, wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R₃ : R₄ = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt, der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brücken-glieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt, und die Polytriazinether bis zu 20 Masse% Diole vom Typ HO - R₄ - OH enthalten können.

Die endständigen Trinzinsegmente in den Polytriazinethern sind Triazinsegmente der Struktur



Y = -NH-CHR₂-O-R₃, -NH-CHR₂-O-R₄-OH sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂,

-NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-OH,

R₁ = -NH₂, -NH-CHR₂-O-R₃, -NH-CHR₂-O-R₄-OH, -CH₃, -C₃H₇, -C₆H₅, -OH, Phthalimido-.

Succinimido-, -NH-CO-R₃, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-OH, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂,

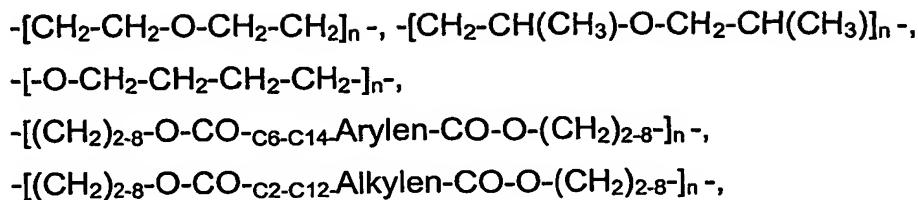
-NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂,

R₂ = H, C₁-C₇ - Alkyl;

R₃ = C₁-C₁₈ - Alkyl, H;

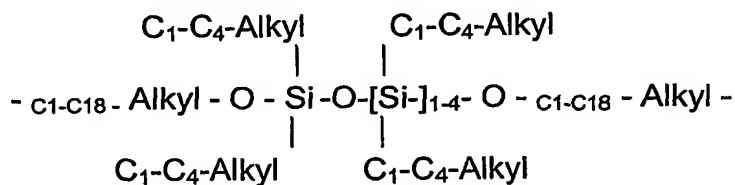
R₄ = C₂-C₁₈-Alkylen, -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Alkylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,

-CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Arylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,



wobei $n = 1$ bis 200 ;

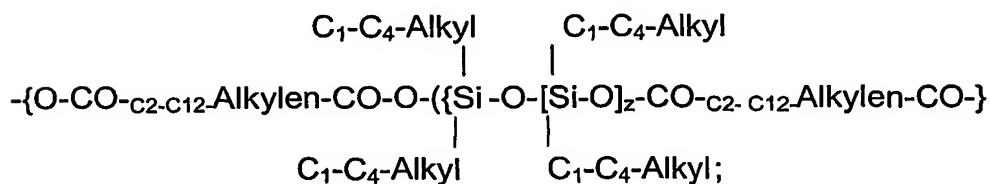
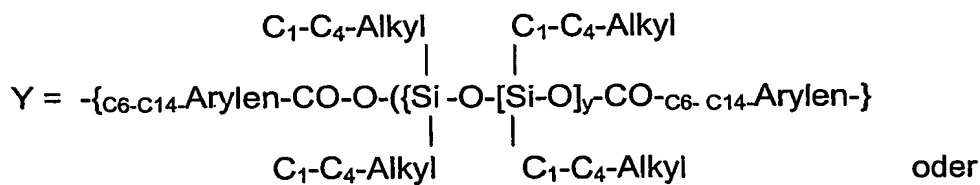
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-(\text{X})_r\text{-O-CO-}(\text{Y})_s\text{-CO-O-(X)}_r-$,

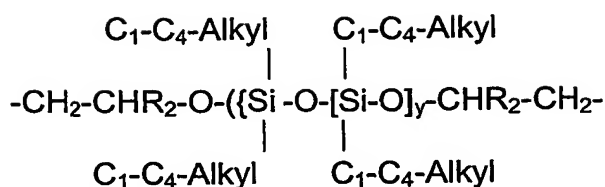
bei denen

$\text{X} = \{(\text{CH}_2)_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{-C}_{14}\text{-Arylen}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{2-8}\}$ oder
 $\{(\text{CH}_2)_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylen}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{2-8}\};$



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-di- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:
 - Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen vom Typ
 $\text{-C}_2\text{-C}_8\text{-Alkylen-O-C}_6\text{-C}_{18}\text{-Arylen-O-C}_2\text{-C}_8\text{-Alkylen-}$ Sequenzen;
- bilden.

Die bei den erfindungsgemässen Zusammensetzungen eingesetzten 4- bis 1000-Kern-Polytriazinether können durch Veretherung von Melaminharzvorkondensaten mit $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoholen, gegebenenfalls unter nachfolgender partieller Umetherung mit $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ -Alkoholen, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Diolen, mehrwertigen Alkoholen vom Typ Glycerin oder Pentaerythrit, $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -Aminoalkoholen, Polyalkylenglycolen, Hydroxyendgruppen enthaltenden Polyestern, Siloxan-polyestern, Siloxanpolyethern, Melamin-Alkylenoxid-Addukten und/oder Zweikernphenol-Alkylenoxidaddukten und/oder Umsetzung mit $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -Diaminen und/oder Bisepoxiden, und nachfolgende thermische Kondensation der modifizierten Melaminharzkondensate in der Schmelze im kontinuierlichen Knetzer bei Temperaturen von 140 bis 220°C hergestellt werden.

Die Melaminharzvorkondensate, die bei der Herstellung der 4- bis 1000-Kern-Oligotriazinether eingesetzt werden, sind bevorzugt Vorkondensate, die als $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Aldehyd-Komponenten Formaldehyd, Acetaldehyd und/oder Trimethylolacetaldehyd und als Melaminkomponente neben Melamin ebenfalls Acetoguanamin und/oder Benzoguanamin enthalten können. Besonders

bevorzugt werden Vorkondensate aus Melamin und Formaldehyd mit einem Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1:1,5 bis 1: 3.

Bevorzugt sind die in den Zusammensetzungen enthaltenen Polykondensate von Melaminharzen Mischungen aus schmelzbaren 4- bis 300-Kern-Polytriazinethern.

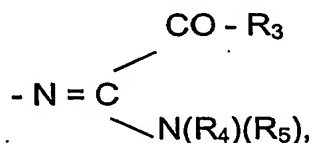
Die thermoinduzierbaren Härter vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel



in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplastergezeugnissen sind bevorzugt blockierte Sulfonsäuren, in denen die Substituenten

R_1 = unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl- oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Arylalkyl,

R_2 = 4-Nitrobenzyl, Pentafluorbenzyl,



R_3 = C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl und/oder C_7 - C_{12} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkoxy, Phenoxy oder H_2N -CO-NH-, -CN, C_2 - C_5 -Alkyloyl, Benzoyl, C_2 - C_5 -Alkoxycarbonyl, Phenoxy-carbonyl, Morpholino-, Piperidino-, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_{12} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkoxy-, Phenoxy-, oder H_2N -CO-NH-,

$R_4 = \text{H, C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl, Phenyl, C}_2\text{-C}_9\text{-Alkanoyl oder Benzyl}$

$R_5 = \text{H, C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl oder Cyclohexyl,}$ sind,

oder R_3 und R_4 oder R_5 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der durch 1 oder 2 Benzoreste anelliert sein kann.

Beispiele für bevorzugte blockierte Sulfonsäuren sind Benzilmonoxim-tosylat, Benzil-monoxim-p-dodecylbenzolsulfonat, 4-Nitroacetophenonoximtosylat, α -Tosyloxyiminocaprinsäureethylester, α -Cyclohexylsulfonyloxyimino-phenylelessigsäureethylester, α -(4-Chlorphenylsulfonyloxyimino)caprinsäurephenylester, 4,4-Dimethylbenzilmonoxim-tosylat, Dibenzylketonoxim-tosylat, Acetonoxim-p-benzoylbenzolsulfonat, α -Tetralonoxim-tosylat, Anthrachinonmonoxim-tosylat, Thioxanthonoxim-tosylat, α -(p-Toluolsulfonyloxyimino)benzylcyanid, α -(4-Nitrobenzolsulfonyloxyimino)benzylcyanid, α -(Benzolsulfonyl-oxyimino)-4-chlorbenzylcyanid, α -(Benzolsulfoxyimino)-2,6-dichlorbenzylcyanid, α -(2-Chlorbenzolsulfonyloxyimino)-4-methoxybenzylcyanid, 4-Chlor- α -trifluor-acetophenon-oxim-benzolsulfonat, Fluorenoxim-tosylat, α -(Benzolsulfonyloxyimino)ureidocarbonyl-acetonitril, α -(p-Toluolsulfonyloxyimino)-benzoylacetonitril, 2,3-Dihydro-1,4-naphthochinon-monoxim-tosylat, Acetophenonoximtosylat, Chromanoximtosylat, 2-Nitrobenzylsulfonat, 2,6-Dinitrobenzylbenzolsulfonat, 4-Nitrobenzyl-9,10-dimethoxyanthracen-2-sulfonat, 2-Methylsulfonyloxyimino-4-phenyl-but-3-enitril, 4-Cyclohex-1-enyl-2-methylsulfonyl-oxyimino-but-3-enitril, 4-Furan-2-yl-isopropylsulfonyloxyimino-but-3-enitril und 2-Penta-fluorophenylsulfonyloxyimino-4-phenyl-but-3-enitril.

Beispiele für aliphatische $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ -Carbonsäuren, die in den erfindungsgemässen Rezepturen als thermoinduzierbare Härter enthalten sein können, sind Buttersäure, Caprinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure.

Beispiele für aromatische C₇-C₁₈-Carbonsäuren, die in den erfindungsgemässen Rezepturen als thermoinduzierbare Härter enthalten sein können, sind Benzoesäure, Phthal-säure oder Naphthalindicarbonsäure.

Beispiele für Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure, die in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen als thermoinduzierbare Härter enthalten sein können, sind Ammoniumhydrogenphosphat, Natriumpolyphosphat und Kaliumhydrogenphosphat.

Die C₁-C₁₂-Alkylester bzw. C₂-C₈-Hydroxyalkylester von C₇-C₁₄-aromatischen Carbonsäuren in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen sind bevorzugt Dibutylphthalat, Phthalsäurediglycolester und/oder Trimellithsäureglycolester.

In den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen sind die Salze von Melamin bzw. Guanaminen mit C₁₋₁₈-aliphatischen Carbonsäuren bevorzugt Melamin-formiat, Melamincitrat, Melaminmaleat, Melaminfumarat und/oder Acetoguanaminbutyrat.

In den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen sind die als thermoinduzierbare Härter eingesetzten Anhydride, Halbester oder Halbamide von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren bevorzugt Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Mono-C₁-C₁₈-alkylmaleate, Maleinsäuremonoamid oder Maleinsäuremono-C₁-C₁₈-alkyl-amide.

Beispiele für Mono-C₁-C₁₈-alkylmaleate sind Maleinsäuremonobutylester, Maleinsäure-monoethylhexylester oder Monostearylmaleat.

Beispiele für Maleinsäuremono-C₁-C₁₈-alkyl-amide sind Maleinsäuremonoethylamid, Maleinsäuremonooctylamid oder Maleinsäuremonostearylamid.

In den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen sind die als thermoinduzierbare Härter eingesetzten Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten bevorzugt Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und C₃-C₈- α -Olefinen vom Typ Isobuten, Diisobuten und/oder 4-Methylpenten und/oder Styren mit einem Molverhältnis Maleinsäureanhydrid/C₃-C₈- α -Olefin bzw. Styren bzw. entsprechender Monomermischungen von 1 : 1 bis 1 : 5.

In den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen sind die Salze von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₈-aliphatischen, C₇-C₁₂-aromatischen bzw. alkylaromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure bevorzugt Ethanolammoniumchlorid, Triethylammoniummaleat, Diethanolammoniumphosphat und/oder Isopropylammonium-p-toluolsulfonat.

Beispiele für geeignete Füllstoffe, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 400 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind Al₂O₃, Al(OH)₃, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Russ, Talkum, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulosepulver und/oder Schalen- und Kernmehle wie Erdnussschalenmehl oder Olivenkernmehl. Bevorzugt werden als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Illerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorophlogopite und/oder synthetische Smectite.

Beispiele für geeignete Verstärkungsfasern, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 400 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind anorganische

Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern, insbesondere Cellulosefasern wie Flachs, Jute, Kenaf und Holzfasern, und/oder Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyestern und/oder Polyamiden.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplastergezeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Butylacrylat-Acrylsäure-Copolymere, Ethylen-Hydroxy-ethylacrylat-Copolymere oder Ethylen-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Copolymere.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplastergezeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind C₂-C₂₀-Olefin - Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C₈-C₂₀-Vinylaromaten.

Beispiele für die C₂-C₂₀-Olefin - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Diisobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-Methylpenten-1, Methylethylpenten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1, Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

Beispiele für die C₈-C₂₀-Vinylaromaten - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Styren, α -Methylstyren, Dimethylstyren, Iso-propenylstyren, p-Methylstyren und Vinylbiphenyl.

Die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplastergezeugnissen gegebenenfalls enthaltenen modifizierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind

bevorzugt partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

Besonders geeignet sind modifizierten Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C₂-C₂₀-Olefinen bzw. C₈-C₂₀-Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Mol-massen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C₁-C₁₈-Monoalkylaminen, C₆-C₁₈-aromatischen Monoaminen, C₂-C₁₈-Monoaminoalkoholen, monoaminier-ten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monover-etherten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C₁-C₁₈-Monoalkylamine, C₆-C₁₈-aromatische Monoamine, C₂-C₁₈-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly-(C₂-C₄-alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C₂-C₄-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Poly(meth)acrylate, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplastergezeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind Copolymere auf Basis von funktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Methacrylsäure, Hydroxybutylmethacrylat, oder Glycidylmethacrylat und nichtfunktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und/oder Butylmethacrylat und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten. Bevorzugt werden Copolymere auf Basis Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat und Styren.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyamide, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplastergezeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-11, Polyamid-12, Polyaminoamide aus Polycarbonsäuren und Polyalkylen-aminen sowie die entsprechenden methoxylierten Polyamide.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyester, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind Polyester mit Molmassen von 2000 bis 15000 aus gesättigten Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Bevorzugt werden verzweigte Polyester auf Basis von Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Azelainsäure.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyurethane, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind unvernetzte Polyurethane auf Basis von Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Butandiisocyanat und/oder Hexandiisocyanat als Diisocyanatkomponenten und Butandiol, Hexandiol und/oder Polyalkylenglycolen als Diolkomponenten mit Molmassen von 2000 bis 30000.

Beispiele für geeignete Stabilisatoren und UV-Absorber, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 2 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind Piperidinderivate, Benzophenon-derivate, Benzotriazolderivate, Triazinderivate und/oder Benzofuranonderivate.

Beispiele für geeignete Hilfsstoffe, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplast-erzeugnissen bis zu 4 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

Erfindungsgemäss ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen aus den vorbeschriebenen Zusammensetzungen zur Herstellung von

Aminoplasterzeugnissen, hergestellt durch Schmelzeverarbeitung, wobei die Zusammensetzungen in kontinuierlichen Knetern bei Massetemperaturen von 105 bis 220 °C und Verweilzeiten von 2 bis 12 min aufgeschmolzen werden und unter Aushärtung der schmelzbaren Polykondensate von Melaminharzen nach üblichen Verarbeitungsverfahren für thermoplastische Polymere

A) als Schmelze auf einen Glättwerk aufgegeben und als Platte über Transportbänder abgezogen und geschnitten oder auf Flächenbahnen aus Metallfolien, Kunststoffolien, Papierbahnen oder Textilbahnen aufgesiegelt und als Mehrkomponentenverbunde abgezogen und konfektioniert werden,

oder

B) über eine Profildüse ausgetragen und als Profil oder Plattenmaterial abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden,

oder

C) über eine Ringdüse ausgetragen, unter Einpressen von Luft als Rohr abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden,

oder

D) nach Eindosierung von Treibmitteln über eine Breitschlitzdüse ausgetragen und als geschäumtes Plattenmaterial abgezogen werden,

oder

E) über die Breitschlitzdüse einer Rohrbeschichtungsanlage ausgetragen und schmelz-flüssig auf das rotierende Rohr aufgesiegelt werden,

oder

F) in Spritzgussmaschinen, bevorzugt mit Dreizonenschnecken einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D, hohen Einspritzgeschwindigkeiten und bei Werkzeugtemperaturen von 5 bis 70°C, zu Spritzgussformteilen verarbeitet werden, oder

G) in Schmelzespinnanlagen mittels Schmelzepumpe durch das Kapillarwerkzeug in den Blasschacht extrudiert und als Fäden abgezogen oder nach dem Melt-Blow-Verfahren als Fasern abgetrennt, oder als Schmelze nach dem Rotationsspinnverfahren in eine Scherfeldkammer mit organischen Dispergiermitteln unter Bildung von Faserfibrillen ausgetragen, und in

Nachfolgeeinrichtungen weiterverarbeitet werden,

oder

H) nach dem Harzinfusionsverfahren in eine offene Form mit dem Faserhalbzeug dosiert und nach der Vacuumsacktechnologie zu Laminaten ausgeformt werden, oder

I) nach dem Harzinjektionsverfahren in eine verriegelbare Form, in dem sich Preforms aus textilem Material befinden, injiziert werden und zu Bauteilen ausgeformt und ausgehärtet werden,

oder

K) zur Schmelzeimprägnierung von nach dem Wickelverfahren, Flechtverfahren oder Pultrusionsverfahren hergestellter Bauteilrohlinge eingesetzt werden,

und die Erzeugnisse gegebenenfalls zur vollständigen Aushärtung einer thermischen Nachbehandlung bei Temperaturen von 180 bis 220°C und Verweilzeiten von 30 bis 120 min unterzogen werden.

Für die Herstellung von Erzeugnissen aus den erfindungsgemässen Zusammensetzungen, die Füllstoffe, Verstärkungsfasern, weitere reaktive Polymere, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe enthalten, können Zusammensetzungen eingesetzt werden, in denen diese Komponenten bereits enthalten sind, oder die Komponenten werden bei der Verarbeitung der Zusammensetzungen zugesetzt.

Für das Aufschmelzen der erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind als kontinuierliche Knetextruder mit Kurzkompressionsschnecken oder Dreizonenschnecken mit $L/D = 20-40$ geeignet. Bevorzugt werden 5-Zonen-Schnecken mit Einzugszone, Kompressionszone, Scherzone, Dekompressionszone und Homogenisierungszone. Schnecken mit Schnitttiefen von 1 : 2,5 bis 1 : 3,5 sind bevorzugt geeignet. Besonders günstig ist die Zwischenschaltung von statischen Mischern oder Schmelzepumpen zwischen Zylinder und Düse.

Günstige Massetemperaturen für die aufgeschmolzenen Zusammensetzungen bei der Verarbeitung nach der Glättwerktechnologie zu Platten oder Beschichtungen oder bei der Herstellung von Platten, Profilen oder Rohren durch Austrag aus einer Profildüse liegen im Bereich von 110 bis 150°C.

Bei der Herstellung von geschäumtem Plattenmaterial durch Austrag über eine Breitschlitzdüse können Zusammensetzungen eingesetzt werden, die gasabspaltende Treibmittel wie Natriumhydrogencarbonat, Azodicarbonamid, Zitronensäure/Bicarbonat-Treibsysteme und/oder Cyanursäuretrihydrazid enthalten, oder in die Schmelze werden vor dem Austrag leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Isopentan, Propan und/oder Isobutan, oder Gase wie Stickstoff, Argon und/oder Kohlendioxid dosiert. Günstige Düsentemperaturen für den Austrag der Treibmittel-enthaltenden Schmelze sind 110 bis 175°C. Bevorzugte Schaumdichten der Schäume aus den erfindungsgemässen Zusammensetzungen liegen im Bereich von 10 bis 500 kg/m².

Für die Extrusionsbeschichtung von Metallrohren sind Massetemperaturen der Schmelzen der Zusammensetzungen von 135°C bis 220°C und eine Vorwärmung des Rohrmaterials auf 100 bis 160°C erforderlich.

Vorzugsweise werden bei der Herstellung von Spritzgusserzeugnissen aus den erfindungsgemässen Zusammensetzungen Spritzgussmaschinen mit Spritzeinheiten eingesetzt, die Dreizonenschnecken mit einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D besitzen. Die Einspritzgeschwindigkeit bei der Herstellung der durch Spritzgiessen erzeugten Formteile soll möglichst hoch eingestellt werden, um Einfallstellen und schlechte Bindenähte auszuschliessen.

Bei der Herstellung von Fasererzeugnissen aus den erfindungsgemässen Zusammensetzungen werden zur gleichmässigen Schmelzedosierung der im Plastifizierextruder aufgeschmolzenen Zusammensetzungen über den Schmelzeverteiler zum Kapillarwerkzeug bevorzugt Diphenyl-beheizte Schmelzepumpen für die auf 120-240°C erhitzten Schmelzen eingesetzt.

Die Herstellung von Filamentgarnen aus den erfindungsgemässen Zusammensetzungen kann in Kurzspinnanlagen durch Abzug der Fäden mit Hilfe schnelllaufender Galetten und Weiterverarbeitung in Nachfolgeeinrichtungen aus Nachhärtungskammer, Reckeinrichtung und Wickler erfolgen.

Fasern oder Vliese als Erzeugnisse aus den erfindungsgemässen Zusammensetzungen können ebenfalls nach dem Melt-Blow-Verfahren durch Applizierung eines hochoverhitzten Luftstroms um die Kapillardüsenöffnungen bei der Extrusion der Fäden aus dem Kapillarwerkzeug in den Blasschacht hergestellt werden. Der Luftstrom verstreckt den geschmolzenen Faden unter gleichzeitiger Zerteilung in viele Einzelfäserchen mit Faserdurchmessern von 0,5 bis 12 μm . Eine Weiterverarbeitung der auf dem Siebtransportband abgelegten Fasern zu Vliesen kann durch Applikation von Thermobondier- oder Vernadelungsprozessen zur Erzielung der erforderlichen Festigkeit und Dimensionsstabilität erfolgen.

Faserverstärkte Kunststoffe nach dem Harzinfusionsverfahren können durch Imprägnierung der Faserhalbzeuge durch die unter Umgebungsdruck stehende Schmelze der erfindungsgemässen Zusammensetzung, die in den evakuierten Vakuumsack gedrückt wird, unter Einsatz einer offenen Form hergestellt werden.

Flächige oder komplex geformte Bauteile nach dem Harzinjektionsverfahren werden durch Einlegen von Preforms aus nichtimprägnierten Textilien in eine verriegelbare Form, Injizierung der Schmelze der erfindungsgemässen Zusammensetzung, und Aushärtung hergestellt.

Rotationssymmetrische Bauteile nach dem Wickelverfahren, komplexe Bauteile nach der Rundflechttechnik oder Profile nach der Pultrusionstechnik lassen sich durch Tränkung der Faserrohlinge in Form von Rohren, Fittings, Behältern oder Profilen mit der Schmelze der erfindungsgemässen Zusammensetzung herstellen.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert :

Beispiel 1

Als schmelzbares Melaminharz-Polykondensat in der Zusammensetzung wird ein Polytriazinether aus Melamin und Formaldehyd mit einem Verhältnis Melamin/Formaldehyd von 1:3 verwendet. Die Methylolgruppen sind überwiegend durch Methanol verethert, so dass der Gehalt des Harzes an Methoxygruppen 20 Masse% beträgt. Die Molmasse des Poly-triazinethers beträgt rund 2000 g/mol.

Das schmelzbare Melaminharz-Polykondensat wird mit 1 Masse% Maleinsäure, bezogen auf das Melaminharz-Polykondensat, als thermoinduzierbarer Härter versetzt, und der Härungsverlauf der Zusammensetzung mittels Dynamisch-Mechanischer-Analyse charakterisiert. Die Analysen wurden an einem RDS-Gerät der Firma Rheometric Scientific durchgeführt. Die Zusammensetzungen wurden von 60°C auf 300°C mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt und der Viskositätsverlauf bestimmt. Als Onset wurde die Temperatur bestimmt, ab der ein starker Anstieg der Viskosität zu beobachten ist (Abbildung 1).

Die Onsettemperatur der Zusammensetzung beträgt 135°C. Im Vergleichsversuch ohne thermo-induzierbaren Härter beträgt die Onsettemperatur 200°C.

Beispiele 2 bis 9:

Versuchsdurchführung analog Beispiel 1, anstelle Maleinsäureanhydrid als thermoinduzierbarer Härter wurden die in Tabelle 1 angegebenen Härter verwendet :

Beispiel	Härter	Onsettemperatur (°C)
2	Phthalsäure	155
3	Maleinsäureanhydrid	110
4	Phthalsäureanhydrid	126
5	Maleinsäuremonobutylester	130

6	Maleinsäuremonoamid	140
7	Melaminmaleat	145
8	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	200
9	ohne	200

Im Vergleichsversuch 8 wurde *p*-Toluolsulfonsäure als starke Säure als thermoinduzierbarer Härter eingesetzt. Die Zusammensetzung mit der starken Säure ergibt eine um 45 bis 90°C höhere Onsettemperatur gegenüber den erfindungsgemässen Zusammensetzungen bzw. die gleiche Onsettemperatur wie in Zusammensetzungen ohne thermoinduzierbaren Härter (Vergleichsversuch 9).

Beispiel 10

Als Melaminharz wird ein mit einem Ethylenglykol-Diether von Bisphenol A (Simulsol BPLE, Seppic S.A., Frankreich) umgeethertes Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat auf Basis 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin eingesetzt. Die durch GPC ermittelte Molmasse beträgt 1800, der Gehalt an nichtumgesetztem Simulsol BPLE nach HPLC-Analyse (Lösung in THF, UV-Detektion mit externem Standard) beträgt 14 Masse%. Der Anteil der $-OCH_3$ -Gruppen im umgeetherten Melaminharz (Ermittlung durch GC-Analyse nach Spaltung des Polytriazinethers mit Mineralsäure) beträgt 14,5 Masse%. Die Viskosität bei 140°C liegt bei 800 Pas.

Die Umetherung des Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats auf Basis 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und weitere Kondensation findet bei 220°C im Laborextruder GL 27 D44 mit Vakuumentgasung (Leistritz) bei einem Temperaturprofil von 100°C/130°C/130°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/100°C/100°C und einer durchschnittlichen Verweilzeit von 2,5 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min⁻¹. In die Einzugszone des Extruders werden 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin mit 1,38 kg/h und der Ethylenglykol-Diether von Bisphenol A mit 1,13 kg/h mittels Seitenstromdosierung gravimetrisch dosiert. Der aus dem Extruder austretende Strang des Polytriazinethers wird in einem Granulator geschnitten. Das umgeetherte Harz wird mit 1 Masse% Maleinsäure compounding und von diesem Compound der Härungsverlauf mittels Dynamisch-Mechanischer-Analyse analog Beispiel 1 bestimmt. Die Onsettemperatur beträgt in diesem Beispiel 125°C.

Beispiel 11-14:

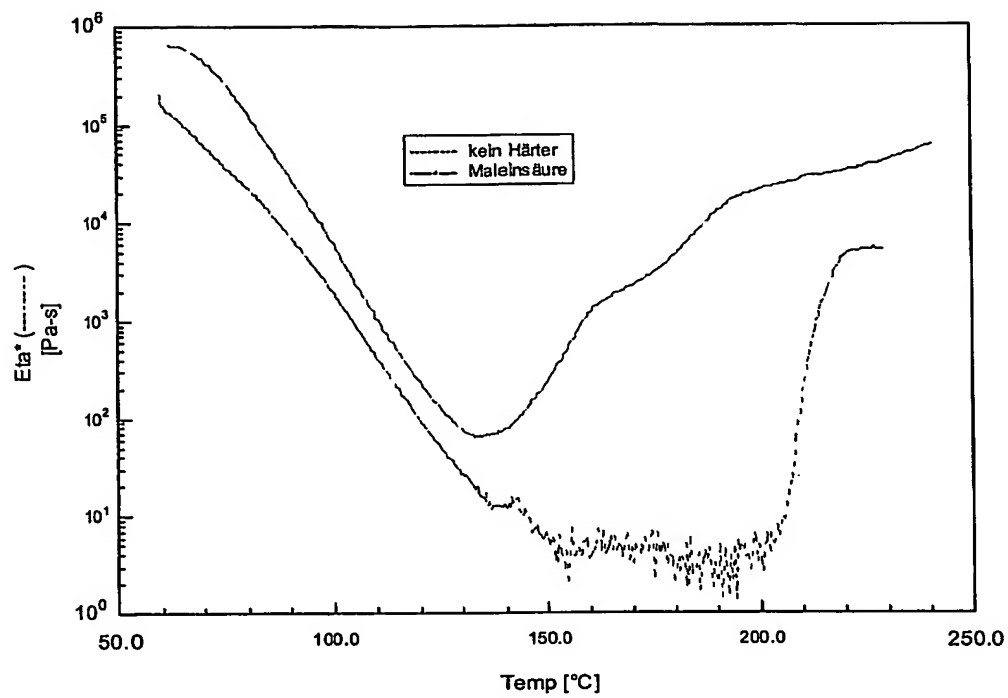
Versuchsdurchführung analog Beispiel 10, es wurden die in Tabelle 2 angegebenen Härter verwendet :

Beispiel	Härter	Onsettemperatur °C
10	Maleinsäure	125
11	Maleinsäureanhydrid	116
12	Phthalsäureanhydrid	121
13	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	170
14	ohne	180

Abbildung 1

Härtungsverläufe in den Zusammensetzungen nach Beispiel 1 ohne thermoinduzierbaren Härter und mit 1 Masse% Maleinsäure, bezogen auf das Melaminharz-Polykondensat, als thermoinduzierbaren Härter

Viscosität



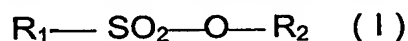
Patentansprüche

1. Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplastergezeugnissen durch Schmelzeverarbeitung, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzungen aus

A) 95 bis 99,9 Masse% lösungsmittelfreien schmelzbaren Polykondensaten von Melaminharzen mit Molmassen von 300 bis 300000,

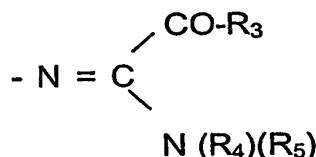
B) 0,1 bis 5 Masse% schwachen Säuren als thermoinduzierbare Härter, bestehend aus

B1) Säurebildnern vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel (I)



R_1 = unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Biphenyl

R_2 = 4-Nitrobenzyl, Pentafluorbenzyl oder Substituenten



wobei

R_3 = nichtsubstituiertes oder substituiertes Alkyl oder Aryl,

R_4 = H, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl, C_2 - C_9 -Alkanoyl oder Benzyl,

R_5 = H, C_1 - C_{12} -Alkyl oder Cyclohexyl,

oder R_3 und R_4 oder R_5 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der durch 1 oder 2 Benzoreste anelliert sein kann,

B2) C_4 - C_{18} -aliphatischen und/oder C_7 - C_{18} -aromatischen Carbonsäuren,

B3) Alkalisalzen oder Ammoniumsalzen der Phosphorsäure,

B4) C_1 - C_{12} -Alkylestern oder C_2 - C_8 -Hydroxyalkylestern von C_7 - C_{14} -aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren,

B5) Salzen von Melamin oder Guanaminen mit C_1 - C_{18} -aliphatischen Carbonsäuren,

B6) Anhydriden, Halbestern oder Halbamiden von C_4 - C_{20} -Dicarbonsäuren,

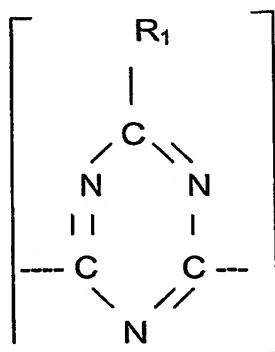
B7) Halbestern oder Halbamiden von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C_4 - C_{20} -Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch

ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten, und/oder

B8) Salzen von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen, C₇-C₁₄-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, und

C) gegebenenfalls bis zu 400 Masse% Füllstoffen und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 30 Masse% weiteren reaktiven Polymeren vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 4 Masse%, jeweils bezogen auf die Polykondensate von Melaminharzen, Stabilisatoren, UV-Absorbern und/oder Hilfsstoffen, bestehen.

2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polykondensate von Melaminharzen Mischungen aus schmelzbaren 4- bis 1000-Kern-Polytriazinethern sind, wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



R₁ = -NH₂, -NH-CHR₂-O-R₃, -NH-CHR₂-O-R₄-OH, -CH₃, -C₃H₇, -C₆H₅, -OH, Phthalimido-

Succinimido-, -NH-CO-C₅-C₁₈-Alkyl, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-OH,
 -NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂,
 -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH-,

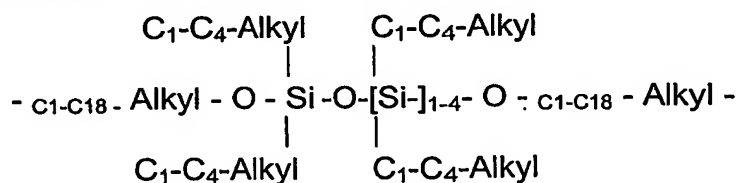
-NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH-, -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH-,

R₂ = H, C₁-C₇ - Alkyl;

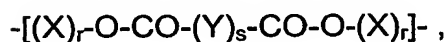
R₃ = C₁-C₁₈ - Alkyl, H;

R₄ = C₂-C₁₈-Alkylen, -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Alkylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,
 -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Arylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,
 -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n-, -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n-,
 -[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂]_n-,
 -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₆-C₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-,
 -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₂-C₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-,
 wobei n = 1 bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

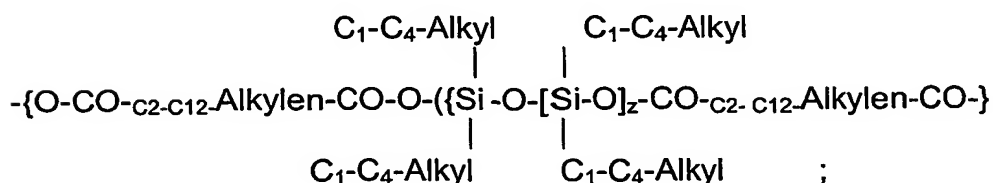
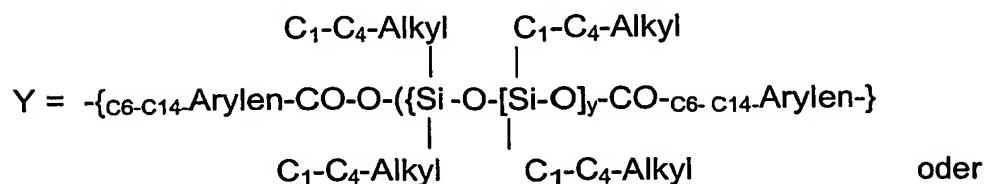


- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs



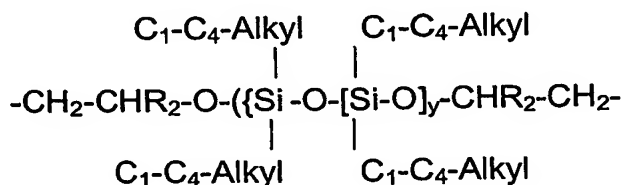
bei denen

X = {(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₆-C₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈} oder
 -{(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₂-C₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈};



$r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
2-Amino-4,6-di- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenoethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen
vom Typ

- $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkylen-O- $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Arylen-O- $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkylen- Sequenzen;

durch Brückenglieder $-\text{NH-CHR}_2\text{-NH-}$ oder $-\text{NH-CHR}_2\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$ und $-\text{NH-CHR}_2\text{-NH-}$ sowie gegebenenfalls $-\text{NH-CHR}_2\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$, $-\text{NH-CHR}_2\text{-O-C}_5\text{-C}_{18}\text{-Alkylen-NH-}$ bzw. $-\text{NH-C}_5\text{-C}_{18}\text{-Alkylen-NH-}$ zu 4- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten $R_3 : R_4 = 20 : 1$ bis $1 : 20$ beträgt, der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder $-\text{NH-CHR}_3\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_3\text{-NH-}$ 5 bis 95 Mol% beträgt, und die Polytriazinether bis zu 20 Masse% Diolen des Typs $\text{HO-R}_4\text{-OH}$ enthalten können.

3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polykondensate von Melaminharzen Mischungen aus schmelzbaren 4- bis 300-Kern-Polytriazinethern sind.

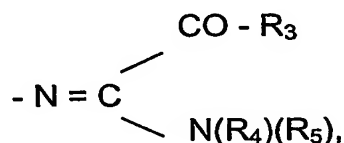
4. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoinduzierbaren Härter vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel



blockierte Sulfonsäuren sind, in denen die Substituenten

R_1 = unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl- oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Arylalkyl,

R_2 = 4-Nitrobenzyl, Pentafluorbenzyl,



R_3 = C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl und/oder C_7 - C_{12} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkoxy, Phenoxy oder H_2N -CO-NH-, -CN, C_2 - C_5 -Alkyl, Benzoyl, C_2 - C_5 -Alkoxycarbonyl, Phenoxy-carbonyl, Morpholino-, Piperidino-, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_{12} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkoxy-, Phenoxy-, oder H_2N -CO-NH-,

R_4 = H, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl, C_2 - C_9 -Alkanoyl oder Benzyl

R_5 = H, C_1 - C_{12} -Alkyl oder Cyclohexyl,

oder R_3 und R_4 oder R_5 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der durch 1 oder 2 Benzoreste anelliert sein kann.

5. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die C₁-C₁₂-Alkylester bzw. C₂-C₈-Hydroxyalkylester von C₇-C₁₄-aromatischen Carbonsäuren Dibutylphthalat, Phthalsäurediglycolester und/oder Trimellithsäureglycolester sind.
6. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Salze von Melamin bzw. Guanaminen mit C₁-C₁₆-aliphatischen Carbonsäuren Melaminformiat, Melamincitrat, Melaminmaleat, Melaminfumarat und/oder Acetoguanaminbutyrat sind.
7. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anhydride, Halbester oder Halbamide von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Mono-C₁-C₁₈-alkyl-maleate, Maleinsäuremonoamid oder Maleinsäuremono-C₁-C₁₈-alkylamide sind.
8. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und C₃-C₈- α -Olefinen vom Typ Isobuten, Diisobuten und/oder 4-Methylpenten und/oder Styren mit einem Molverhältnis Maleinsäureanhydrid/C₃-C₈- α -Olefin bzw. Styren bzw. entsprechender Monomermischungen von 1 : 1 bis 1 : 5 sind.
9. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Salze von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen, C₇-C₁₄-aromatischen bzw. alkylaromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure Ethanolammoniumchlorid, Triethylammonium-maleat,

Diethanolammoniumphosphat und/oder Isopropylammonium-p-toluolsulfonat sind.

10. Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen aus den Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, hergestellt durch Schmelzeverarbeitung, wobei die Zusammensetzungen in kontinuierlichen Knetern bei Massetemperaturen von 105 bis 220°C und Verweilzeiten von 2 bis 12 min aufgeschmolzen werden und unter Aushärtung der schmelzbaren Polykondensate von Melaminharzen nach üblichen Verarbeitungsverfahren für thermoplastische Polymere

A) als Schmelze auf einen Glättwerk aufgegeben und als Platte über Transportbänder abgezogen und geschnitten oder auf Flächenbahnen aus Metallfolien, Kunststoffolien, Papierbahnen oder Textilbahnen aufgesiegelt und als Mehrkomponentenverbunde abgezogen und konfektioniert werden,

oder

B) über eine Profildüse ausgetragen und als Profil oder Plattenmaterial abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden,

oder

C) über eine Ringdüse ausgetragen, unter Einpressen von Luft als Rohr abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden,

oder

D) nach Eindosierung von Treibmitteln über eine Breitschlitzdüse ausgetragen und als geschäumtes Plattenmaterial abgezogen werden,

oder

E) über die Breitschlitzdüse einer Rohrbeschichtungsanlage ausgetragen und schmelz-flüssig auf das rotierende Rohr aufgesiegelt werden,

oder

F) in Spritzgussmaschinen, bevorzugt mit Dreizonenschnecken einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D, hohen Einspritzgeschwindigkeiten und bei Werkzeugtemperaturen von 5 bis 70°C, zu Spritzgussformteilen verarbeitet werden,

oder

G) in Schmelzespinnanlagen mittels Schmelzepumpe durch das Kapillarwerkzeug in den Blasschacht extrudiert und als Fäden abgezogen oder nach dem Melt-Blow-Verfahren als Fasern abgetrennt, oder als Schmelze nach dem Rotationsspinnverfahren in eine Scherfeldkammer mit organischen Dispergiermitteln unter Bildung von Faserfibrillen ausgetragen, und in Nachfolgeeinrichtungen weiterverarbeitet werden,

oder

H) nach dem Harzinfusionsverfahren in eine offene Form mit dem Faserhalbzeug dosiert und nach der Vacuumsacktechnologie zu Laminaten ausgeformt werden, oder

I) nach dem Harzinjektionsverfahren in eine verriegelbare Form, in dem sich Preforms aus textilem Material befinden, injiziert werden und zu Bauteilen ausgeformt und ausgehärtet werden,

oder

K) zur Schmelzeimprägnierung von nach dem Wickelverfahren, Flechtverfahren oder Pultrusionsverfahren hergestellter Bauteilrohlinge eingesetzt werden, und die Erzeugnisse gegebenenfalls zur vollständigen Aushärtung einer thermischen Nachbehandlung bei Temperaturen von 180 bis 220°C und Verweilzeiten von 30 bis 120 min unterzogen werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

- International Application No. -

PCT/EP 01/0175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G12/00 C08G12/30 C08G12/32 C08G12/42 C08L61/26
C08L61/28 D01F6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08L D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 200 906 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 12 November 1986 (1986-11-12) column 2, line 12 - line 41 column 14, line 21 - column 18, line 4 ---	1-10
X,P	EP 1 247 837 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH) 9 October 2002 (2002-10-09) paragraphs '0042!-'0045!; claim 8 ---	1-10
X,P	EP 1 279 686 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH) 29 January 2003 (2003-01-29) paragraphs '0026!-'0053!,'0071!; claims 1-10 -----	1-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 2003

Date of mailing of the international search report

15/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiebooms, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. 01/000000

PCT/EP 01/000000 175

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0200906	A	12-11-1986	DE	3512446 A1	16-10-1986
			EP	0200906 A2	12-11-1986
EP 1247837	A	09-10-2002	DE	10117544 A1	17-10-2002
			EP	1247837 A2	09-10-2002
EP 1279686	A	29-01-2003	DE	10136321 C1	12-12-2002
			EP	1279686 A2	29-01-2003
			US	2003045667 A1	06-03-2003

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 0 175

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G12/00 C08G12/30 C08G12/32 C08G12/42 C08L61/26
C08L61/28 D01F6/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08L D01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 200 906 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 12. November 1986 (1986-11-12) Spalte 2, Zeile 12 - Zeile 41 Spalte 14, Zeile 21 - Spalte 18, Zeile 4 ---	1-10
X,P	EP 1 247 837 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH) 9. Oktober 2002 (2002-10-09) Absätze '0042!-'0045!; Anspruch 8 ---	1-10
X,P	EP 1 279 686 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH) 29. Januar 2003 (2003-01-29) Absätze '0026!-'0053!,'0071!; Ansprüche 1-10 -----	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/10/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kiebooms, R

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 0 175

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0200906	A	12-11-1986	DE	3512446 A1	16-10-1986
			EP	0200906 A2	12-11-1986
EP 1247837	A	09-10-2002	DE	10117544 A1	17-10-2002
			EP	1247837 A2	09-10-2002
EP 1279686	A	29-01-2003	DE	10136321 C1	12-12-2002
			EP	1279686 A2	29-01-2003
			US	2003045667 A1	06-03-2003